

Tartu Ülikool
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Raily Hantson

Jälgelemendid Eesti hüdrotermaalsetes sulfiidides

Magistritöö

Juhendajad: Mikk Gaškov
Kalle Kirsimäe

Tartu 2016

Jälgelemendid Eesti hüdrotermaalsetes sulfiidides

Sulfiidid sisaldavad üht või mitut väävli ja metalli või poolmetalli aatomit ning kristalliseeruvad erinevates geoloogilistes tingimustes ning keskkondades mida on võimalik interpreteerida sulfiidide põhikomponentidega kaasnevate jälgelementidega. Käesoleva töö eesmärgiks oli hinnata Eestis leiduva sflaeriitse-galeniiitse sulfiidse mineralisatsiooni geneetilist kuuluvust lähtudes nende jälgelementide koostisest ning välja selgitada sulfiidseks mineralisatsiooniks kasutatud väävli päritolu. Uuringus kasutati proove erinevatest Pb-Zn mineralisatsiooni ilmingutest üle Eesti. Jälgelementide koostis ja väävli isotoopkoostis määrati ICP-MS (induktiiv-sidestatud plasma mass-spektromeetria) ja IRMS (isotoopsuhte mass-spektromeetria) meetodite abil. Jälgelementide suhete põhjal pole võimalik Kärkla ja Kalana sfaleriite klassifitseerida kindlasse hüdrotermaalse maagistumise geneetilise rühma kuid saab väita, et Kärkla ja Kalana sfaleriidid erinevad üksteisest, mis viitab nende erinevatele tekketingimustele. Galeniidi jälgelementide koostise suhted on sarnased enamlevinud maagistumisetüüpide koostisele kuid jälgelemendid on oluliselt madalmates kontsentratsioonides. Galeniidi jälgelementide koostis uuritud erineva vanuse ja askukohaga proovides on erinevalt sfaleriidis sarnase koostisega. Uuritud hüdrotermaalsete sfaleriidi ja galeniidi väävli isotoopsuhted on väga suure varieeruvusega nii mineraalide kui ka leiukohtade lõikes, mille põhjuseks võib olla väävli päritolu bakteriaalselt SO_4^{2-} redutseerimisest, meresetetes ja setete kohal olevas veesambas toimuva väävli disproportsionaalne sidumine või metaanist saadavate elektronide abil SO_4^{2-} redutseerimise kaudu. Sfaleriidi jälgelementide koostise põhjal arvutati Kalana ja Kärkla sfaleriitide teoreetilised homogeniseerumistemperatuurid, mis osutusid võrreldes eelnevates uuringutes määratud fluidisuletiste homogeniseerumistemperatuuridega kuni 130°C võrra kõrgemaks.

Märksõnad: *hüdrotermaalne mineralisatsioon, jälgelemendid, väävli isotoobid, galeniit, sfaleriit*

P420 Petroloogia, mineroloogia, geokeemia

Trace elements in hydrothermal Pb–Zn sulfides of Estonia

The aim of this study was to characterize the trace-element composition of Pb–Zn sulfide mineralization and sulfur isotope fractioning in sulphide mineral veins in Estonia. Samples for this thesis were collected from different Pb–Zn-mineralization occurrences in Estonia and include sphalerite and galenite phases. ICP-MS and IRMS analysis was undertaken to study the trace-element and stable isotope composition. Based on the trace element analysis, conducted in the spalerites, we can't assuredly say that sphalerites from Kärđla and Kalana belong one or another deposit type of sulphide mineralization. However, the results show that spalerites in Kärđla and Kalana differ from eachother which points to different conditions during their formation. Trace-element composition of galena samples is typically similar in studied samples, but does not correspond to any specific genetic type of sulphide hydrothermal mineralization, and is characterized by consistently lower trace-element concentrations.. The $\delta^{34}\text{S}$ values of galena and spalerite show considerable variations, from -44 ‰ to +20 ‰ VCDT. The high variation variability of $\delta^{34}\text{S}$ within galena and sphalerite indicates that there has been some biogenic fractionation activity, S disproportionation in marine sediments and in the water column above it or presence of methane. The theoretical fluid homogenisation temperatures were calculated using trace-element composition of sphalerite that indicated that the modeled closure temperatures are up to 130 °C higher than previously measured in fluid inclusions.

Keywords: *hydrothermal mineralization, trace elements, sulphur isotopes, galena, sphalerite*
P420 Petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	5
2. Geoloogiline taust	8
2.1 Sulfiidse mineralisatsiooni leiukohad Eestis.....	8
<i>Kärdla meteoriidikraater</i>	8
<i>Kalana karjäär</i>	9
<i>Võhma-Navesti piirkond</i>	10
3. Materjal ja meetodika	11
4. Tulemused.....	13
4.1 Proovide kirjeldused	13
4.2 Jälgelementide sisaldused proovides	17
4.3 Väävli stabiilsed isotoobid	19
5. ARUTELU.....	20
5.1 Jälgelementide asendumised ja kaasnemine	20
5.2 Sfaleriit.....	21
5.3 Sfaleriidi moodustumise temperatuuride arvutamine	25
5.4 Galeniit.....	27
5.5 Väävli isotoopide analüüs	30
Järeldused.....	32
Trace elements in hydrothermal Pb–Zn sulfides of Estonia	33
Kasutatud kirjandus	34

1. Sissejuhatus

Sulfiidid on mineraalid, mis sisaldavad üht või mitut väävli ning metalli või poolmetalli aatomit. Sulfiidid võivad kristalliseeruda väga erinevates geoloogilistes tingimustes ja keskkondades. Näiteks Fe–sulfiid püriit võib moodustuda anoksilistes setendites varadiageneesi mikroobsetes protsessides, kuid on tavaline mineraal ka magmakivimites. Suure osa sulfiidide moodustumine on seotud hüdrotermaalsete lahustega. Hüdrotermaalsed sulfiidid sadenevad välja ülikriitilistest vesilahustest, mis võivad algselt päritolult olla seotud magmalise või metamorfismi käigus vabaneva veega, setetest nende tihenemisel väljapressitud vesi, atmosfäärne vesi või merevesi ning mis on kas maakoore sügavuses või näiteks kontaktis magmakehadega üleskuumutatud ja liiguvad läbi kivimite. Hüdrotermaalsete lahuste liikumiseks on vajalik soojuseallikas, mis kuumutab maakoortes leiduvaid lahuseid ja põhjustab nende konvektiivse liikumise ja et kivimites esineksid avatud poorid või lõhed, mis seda lahust juhivad. Tüüpiliselt ongi hüdrotermaalsete mineraalide kristalliseerumine seotud just kas hea veejuhtivusega liivakivide või lõheliste karbonaatkivimitega. Hüdrotermaalsetest lahustest moodustuvate mineraalide kristalliseerumise järjekord oleneb temperatuurist, lahuse koostisest, rõhust, redokspotentsiaalst (Eh), pH-st ja selles leiduvate elementide kontsentratsioonist. Hüdrotermaalsete sulfiidide moodustumine võib toimuda maakoortes kuni 5 kilomeetri sügavusel (Wenk, 2004).

Tavaliselt asuvad hüdrotermaalselt tekkinud maardlad magmalisest aktiivsusest või teistest soojusallikatest kaugemal ning üldjuhul on hüdrotermaalsete mineraalide kristalliseerumine seotud suhteliselt madalatemperatuuriliste (alla 200°C) lahuste ja settekivimite interaktsiooniga. Nii on kõige tavalisemad vase, plii ja tsingi sulfiidse mineralisatsiooni ilmingud kiltades, liivakivides ja karbonaatsetes kivimites. Sellistele maakidele on iseloomulik püriidist, kalkopüriidist, borniidist, kalkosiinist, galeniidist ja sfaleriidist koosnev mineraalne koosseis (Wenk, 2004).

Eestis on massiivne hüdrotermaalne sulfiidne mineralisatsioon haruldane ning tavaliselt esineb sulfiidne mineralisatsioon üksikutes kohtades nii settelises pealiskorras kui ka kristalsetes aluskorra kivimites. Tuntuimad Eesti hüdrotermaalsete sulfiidide leiud on pärit Kesk-Eesti Siluri karbonaatkivimitest Võhma–Navesti piirkonnast, kus neid uuriti juba 19. sajandil. Ainsad mastaapsemad massiivsed galeniidi-sfaleriidi mineralisatsiooni ilmingud on

avastatud Kesk–Eestis Võhmas ja Kärkla meteoriidikraatri ümbruses Paluküla ja Tubala külade läheduses. Viimases võib eristada graptoliit-argilliidiga seotud kihelist sfaleriit-galenii-püriit mineralisatsiooni ning nooremat, kihte lõikavat, püriit-galenii-sfaleriit tüüpi mineralisatsiooni Ordoviitsiumi lubjakivides (Petersell ja Suuroja, 2000). Lisaks eelnimetatutele on kirjeldatud sulfiidset mineralisatsiooni Haljala–Vanamõisa, Laeva ja Oostriku piirkonnas ning graptoliit kildast ja Põhja- ja Kirde-Eesti kristalsest aluskorrast (Raudsep, 1997) samuti Kalana karjäärist (Eensaar et al., 2016; Gaškov, 2013).

Eesti hüdrotermaalse sulfiidse mineralisatsiooni olemust, eriti mineraliseerivate lahuste päritolu ja maagistumisilmingute seosed üldiselt Eesti ja selle naaberalade geoloogilise arengulooga on suhteliselt vähe uuritud. Hiljuti kirjeldas Eensaar et al. (2016) Kesk–Eestis Kalana karjääris avatud Siluri kivimites esinevates kaltsiidi–sfaleriidi hüdrotermaalsete soontes esineva sfaleriidi fluidisuletisi, mis näitasid, et sfaleriidikristallid kristalliseerusid nendes lõhedes kõrge soolsusega (>20 %) vesilahustest, mille temperatuur varieerus 60 kuni 200 °C. Nende interpretatsiooni kohaselt on hüdrotermaalse mineralisatsiooni ilmingud Kalanas arvatavasti seotud Kaledoonia mäeahelike tekkimise käigus esilekutsutud kuumade lahuste tsirkulatsiooniga ning mineralisatsiooni tüüp ja lahuste omadused on sarnased nn Mississippi Valley Type (MVT, Leach et al., 2010) mineralisatsiooniga, mis on spetsiifiliselt levinud karbonaatkivimites, on suhteliselt madalatemperatuuriline (<200 °C) ja kantud kõrge soolsusega lahustega.

Hüdrotermaalsete mineraalide kristalliseerumisel seotakse nende kristallstruktuuri mitmeid jälgelemente, millede sisaldus ja koostis sõltub geoloogilisest–tektoonilisest situatsioonist, fluidide päritolust ja nende temperatuurist ning Eh tingimustest. Sellised jälgelemendid võivad sulfiidides esineda tahke lahusena kristallstruktuuris või mingi teise mineraali suletistena ja on informatiivsed hüdrotermaalsete sulfiidide tekkekeskkonna rekonstrueerimiseks (nt Cook et al. 2009). Kõrvuti peamiselt metalli–ioonidega asenduvatele jälgelementidele väljendab tekke–keskkonda sulfiidse väävli isotoopkoostis, mis võimaldab selgitada väävli päritolu ja võimalike mikroobsete protsesside osalemist sulfiidide kristalliseerumisel (Canfield, 2001).

Käesoleva uurimuse eesmärgiks oli selgitada Eesti hüdrotermaalsete sulfiidileidude sfaleriidi ja galeniidi jälgelementide sisaldus ja koostis ning sulfiidse väävli isotoopkoostis, et (1) võrrelda nende hüdrotermaalsete mineraalide jälgelementide koostist maailmas enam levinenud hüdrotermaalsete maagistumiste jälgelementide suhetega ning anda hinnang Eestis

leiduva mineralisatsiooni geneetilisele kuuluvusele ja (2) selgitada väävlü päritolu ning selle võimalik bioloogiline ümbertöötatus. Tegemist on pilootuuringuga, mis püüab analüüsida erineva geograafilise levikuga ja stratigraafilise vanusega leide üle Eesti.

2. Geoloogiline taust

Eesti asub Baltoskandia kraatonil, mis saavutas oma geodünaamiliselt stabiilse oleku pärast Subjotnia rabakivi magmalist aktiivsust (Puura, 1997). Siiski lõikuvad settelisse pealis- ja kristalsesse aluskorda kitsad, kuni 1–4 km laiad lineaarsed rikkevööndid (Puura ja Vaher, 1997). Muutused deformeerunud rikkevööndite kivimites (nt lubjakivide dolomitiseerumine, sulfiidne plii ja tsiingi mineralisatsioon, paleokarstumine jne) näitavad pikka ja mitme-etapilist arengut ning fluidide migratsiooni pealiskorras (Puura ja Vaher, 1997).

Paldo et al. (2008) ning Preeden et al. (2008) poolt tehtud paleomagneetilised uuringud Siluri vanusega sette kivimites näitavad, et neis kivimeis on toimunud vähemalt kaks fluidisündmust. Esimene magnetiseerituse komponent, mida kannab magemiit, viitab Hilis-Devoni – Karboni (Mississippi) eale. Teise komponendi suund, mida kannavad hematitiit ja götiit, viitab Hilis-Mesosoikumile, on avastatud ka Läti ning Leedu sette kivimite uuringutes (Plado et al., 2008; Preeden et al., 2008). Esimest paleomagnetilist komponenti võib seostada Siluti lõpus ning Devoni alguses toimunud Kaledoniidide orogeneesiga Skandinaavias ja selle tagajärjel toimunud madalatemperatuuriliste hüdrotermide liikumisega. Somelar et al. (2009, 2010) poolt tehtud uuring Balti basseini kohta näitas, et Ordoviitsiumi bentoniitide vanus on 370–420 Ma, mis langeb kokku Kaledoniidide orogeneesi lõppfaasi vanusega ning samuti ühildub paleomagnetismi uuringutega.

2.1 Sulfiidse mineralisatsiooni leiukohad Eestis

Kärdla meteoriidikraater

Kärdla impaktstruktuur asub Loode-Eestis, Hiiumaal, Kärdla linnast idas. Kraater tekkis 455 Ma tagasi kui meteoriit langes madalaveelisesse epikontinentaalsesse merre ning läbistas 140 meetrit paksu Ordoviitsiumi ja Kambriumi kivimkompleksid ning jäi pidama Eelkambriumi kristalsesse aluskorda (Puura ja Suuroja, 1992). Impakti tõttu moodustus 4–kilomeetrise diameetriga (mõõdetud ringvalli harjalt) ja rohkem kui 500 meetri kõrguse ringvalliga piiratud ala, mille sügavus ulatub üle 500 meetri. Kraatri keskele tekkis enam kui 130 meetrit kõrge ja kuni 800 meetrise läbimõõduga kerge (Suuroja, 2008). Sedimentatsioon jätkus viivitamatult ja kraater mattus mõne miljoni aasta jooksul setete alla. Kärdla kraater on omasuguste seas üks paremini säilinud (Suuroja et al., 2002). Impakti ajal kerkis temperatuur lühikeseks ajaks (1 ms) piiratud alal umbes 15 000 K-ni. Plahvatuse käigus vabanenud

energia aktiveeris kraatris hüdrotermaalse süsteemi, mille hääbumine võttis aega umbes 10 000 aastat (Jõelet et al., 2005). Hüdrotermaalse fluidi ringlus toimus arvatavasti kraatri keskkõrgendiku ümber. Läbi kraatri valli ja vallitaguste lõheliste kivimite imbus süsteemi kivimite sadame– ja/või merevesi, mis toitis kraatris tekkinud hüdrotermaalsel süsteemi (Kirsimäe et al., 2002).

Kärdla kraatriga seonduv ja Ordoviitsiumi lubjakivides esinev hüdrotermaalne mineralisatsioon ei ole seotud kraatri moodustumise ning sellele järgnenud hüdrotermaalsel oludega. On teada, et kraater tekkis vähemalt 1 miljon aastat varem, kui galeniit ja sfaleriit lõhedesse mineraliseerus. Põhiliselt on kraatri vallil esinevad sulfiidid seotud kokkupõrkel tekkinud lõheliste kivimite ja impaktbretšade ning valli ülaosas olevate lubjakividega kuid nende geneetiline päritolu ei ole teada (Suuroja, 2002).

Kalana karjäär

Kalana paekarjäär asub Jõgeva maakonnas Kalana asulast läänes. Kalana küla ümbrusest on juba sajandeid kaevandatud ehitusmaterjali ja lubjapõletamise toorainet (Ainsaar ja Pani, 2003).

Kalana karjääri seintes paljandub Raikküla lademe keskmine osa kogupaksuses kuni 15 m. Jõgeva–Põltsamaa piirkonnas jaotatakse Raikküla lade kolmeks alamjaotuseks. Alumise osa moodustab tavaliselt muguljas–savikas detriitsete vahekihtidega lubjalivi ning mergel, keskmine osa koosneb puhtast mikriitsest lubjakivist ning ülemise osa horisontaal– kuni põimkihiline teraline lubjakivi. Kalana karjääris paljanduv lubjakivi on moodustunud madalas ja soojaveelises šelfimeres (Ainsaar ja Pani, 2003).

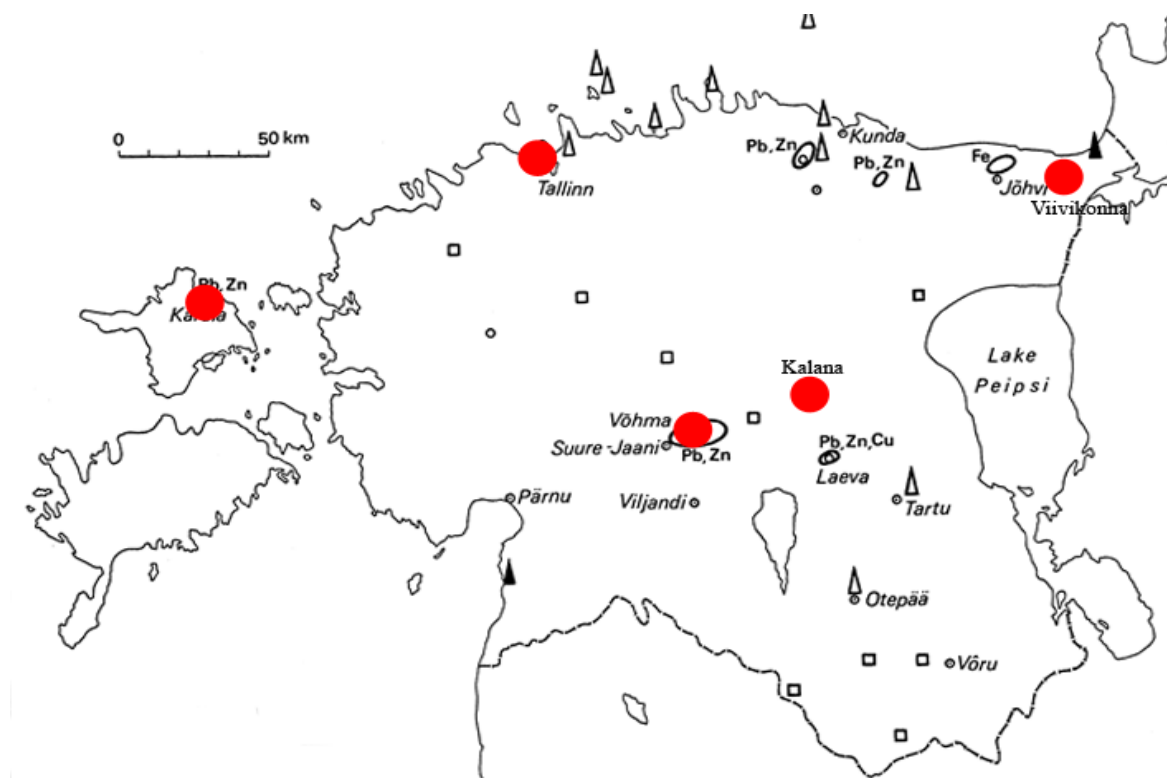
Uue Kalana karjääri kivimites esineb sekundaarseid muutuseid. Kivimid vahelduvad muutumata lubjakivist kuni täielikult ümberkristalliseerunud dolomiidini. Tavaliselt on dolomiidistumine varajane. Sellele viitavad purdlubjakivi kihtides esinevates veeristes leiduvad rombilised dolomiidikristallid, mis näitab, et need on tekkinud enne veeriseid. Samuti esinevad karjääri avatud kivimites Raikküla lademele iseloomulikud erinevad ränimugulad. Leidub ainult nii räniainesest mugulaid, kus keskosas on kvartsidruus, kui ka ränist ja karbonaatsest materjalist segakoostisega mugulaid (Ainsaar ja Pani, 2003).

Kalanas esinevad kirde–edela suunalised vertikaalsed lõhed, mis on osaliselt täitunud terrigeensete setetega arvatavasti juba Siluri või Siluri–Devoni piiril (Aart, 2011). Samuti esinevad Kalanas, püriidi, kaltsiidi ning barüüdi mineralisatsiooniga lõhed ja kaltsiitse-

sfaleriitse mineralisatsiooniga lõhed ning hajusat galeniidi mineralisatsioon, mis viitavad hüdrotermaalsetele protsessidele (Gaškov, 2013).

Võhma-Navesti piirkond

Võhma piirkonna geoloogiline läbilõige koosneb Proterosoikumi kristalsetest kivimitest, Kambriumi, Ordoviitsiumi ning Siluri settekivimitest ja Kvaternaari setetest. Navesti jõest lõuna suunas lasuvad Siluri kivimitel veel ka Devoni dolomiidid ning liivakivid. Võhma piirkond kuulub tektooniliste rikete ja polümetalse mineralisatsiooni vööndisse, mille piires on märgatud maagistumise leviku horisontaalset tsonaalsust (Pani, 1979). Luha (1946) poolt tehtud uuringus Navesti jõe piirkonna maagistumise kohta jõuti järeldusele, et sealne galeniit on moodustunud Siluri ajastul Kaledoniidide kurrutuse ajal ning galeniit on hüdrotermaalse tekkega. Intensiivseim polümetalne maagistumine on vahetult Narva lademe lamamis, kus maagistumine on seotud Adavere lademe bretšaliste dolomiitidega (Pani, 1979). Navesti piirkonna Adavere lademes paljanduvad lõhelised kavernoossed bretšalised dolomiidid, milles ilmnevad galeniidi mugulad ja galeniidi–sfaleriidi–püriidi drusid ning kristallid (Palmre, 1960).



Joonis 1. Töös uuritud palade kogumise asukohad, tähistatuna punaste ringidega. Sfaleriit pärineb Kalana karjäärist ning Kärblast, galeniit Võhmast, Navestist, Villeverest, Viivikonnast ja Lasnamäelt. Kõik proovid on pärit O–S vanusega karbonaatsetest kivimitest. Taustaks maavarailmingute kaart (Raudsepp, 1997).

3. Materjal ja metoodika

Käesolevas uuringus kasutatud Kärkla mineralisatsiooni proovid on võetud puuraukudest F374, K164 ja K164A. Kalana proovid on pärit Kalana karjäärast. Viivikonna pala on kogutud Viivikonna karjäärast V. Puura poolt, galeniiti ümbritseb põlevkivi sisaldav lubjakivi. Lasnamäe proovid on pärit Tallinnast Laagna tee süvendist. Villevere pala on kogutud samast piirkonnast Villevere küla lähedal asuvalt põllult, kivihiunnikust. Villevere palas olevat galeniiti ümbritseb Raikküla lademe lubjakivi. Navesti materjal pärineb Navesti jõe äärsest paljandist raudteesilla lähedusest. Võhma galeniidi täpsemat kogumiskohta pole teada (joonis 1). Kõik proovid on pärit settelise pealiskorra kivimitest. Kokku võeti 17 proovi 15-st erinevast palast.

Galeniiidi ja sfaleriidi jälgelementide koostist määrati induktiiv-sidestatud plasma massi-spektroskoopilise (ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) meetodi abil. ICP meetodiga mõõdeti isotoopide ^{27}Al , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{78}Se , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{178}Hf , ^{205}Th , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{185}Re , ^{195}Pt , ^{197}Au , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{209}Bi ja ^{238}U sisaldusi ning arvutati nende põhjal vastavate elementide sisaldused. Analüüsid teostati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Agilent 8800 QQQ induktiiv-sidestatud plasma massi-spektromeetriga.

Proovide ettevalmistamisel eraldati vajalik materjal ümbritsevast karbonaatkivimist ning puhastati 3,5 %-lise soolhappega (HCl) kuni karbonaatkivimi ja happe vahel ei toimunud enam silmale nähtavat reaktsiooni. Seejärel puhastati materjal ülipuhta veega eemaldamaks happejääke ja savi osakesi. Proovid kuivatati 70 °C juures vähemalt 24 tundi. Kuivanud proovid uhmerdati ahhaat-uhmrisk.

ICP-MS analüüsiks kaaluti 0,01 grammi uhmerdatud materjalist 10 ml polüpropüleen (PP) konteineritesse. Konteineritesse lisati materjali lahustamise eesmärgil 1 ml 35%-list ülipuhast lämmastikhapet (HNO_3), lahustumise kiirendamiseks asetati konteinerid 3-ks tunniks 80 °C juures ultrahelivanni. Pärast materjali lahustumist lisati konteineritesse 6 ml ülipuhast vett, tulemuseks oli 5%-line HNO_3 lahus. Kuna lahustes esines mittelahustunud setet, siis filtreeriti kõik lahused läbi 0,45 µm polüetersulfoon (PES) filtrite. Filtrid ja süstlad, mida kasutati, puhastati eelnevalt 10%-lise lämmastikhappega. Lahused filtreeriti 5 ml suurustesse PP konteineritesse, mis olid eelnevalt puhastatud 10%-lise soolhappega ja 10%-lise

lämmastikhappega (mõlemad happed olid anumates vähemalt 24 tundi). Enne uute proovide kaalumist 10 ml PP konteineritesse puhastati neid 30% vesinikperoksiidiga (H_2O_2), seejärel pesti ülipuhta veega ning puhastati 10%-lise HNO_3 -ga, pesti uuesti ülipuhta veega ning kuivatati.

Isotoop-suhte massi-spektromeetria (*Isotoope-ratio mass-spectrometry* –IRMS) meetodiga mõõdeti $\delta^{34}\text{S}$ väärtused uuritud proovides Thermo Scientific Delta V Plus spektromeetriga, mis on kombineeritud Thermo Finnigan Flash HT Plus elementanalüsaatoriga. Selleks kaaluti materjal tinakapslitesse: galeniiti 0,700 mg ja sfaleriiti 0,500 mg. Pärast igat kaalumist lisati kapslisse vanaadium-oksiidi (V_2O_5), et kindlustada materjali täielik ja kiire oksüdeerimine ning sulfiidse väävli konverteerumine SO_3 -ks. Saadud tulemused kalibreeriti kasutades rahvusvahelisi IAEA standardeid NBS 127 ja IAEA-SO-6. Väävli isotoopkoostis on antud promillides Canon Diablo troiliidi standardi suhtes.

4. Tulemused

4.1 Proovide kirjeldused

Tabelis 1 on näidatud uuritud proovide nimetused, nende kirjeldused ja kogumiskoht. Käesolevas töös võeti proovid kümnest galeniidi palast ja seitsmest sfaleriidi palast (joonised 2 ja 3).

TABEL 1. Proovide kirjeldused ja leiukohad.

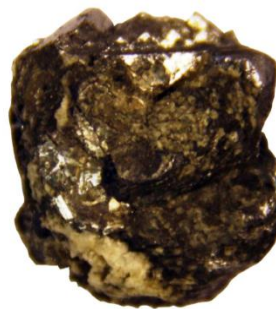
Proovi ID	Proovi nimi	Kirjeldus	Mineral	Kogumiskoht
RH1	Viivikonna	Tumehall dolomiit, heledate dolomiidi lõhedega, kus sees galeniit.	Galeniiit	Viivikonna
RH2	Navesti 100	Galeniiidi tükk helehalli dolomiidi kristallidega.	Galeniiit	Navesti
RH3	Lasnamäe 1	Helehall dolomiidi tükk kaltsiidi, galeniidi ja püriidiga	Galeniiit	Tallinn
RH4	Lasnamäe 2	Tumehall dolomiit kaltsiidi ja galeniidiga.	Galeniiit	Tallinn
RH5	Villevere	Tumehall dolomiit, lõhe pinnal heledamad dolomiidi kristallid galeniidiga.	Galeniiit	Villevere
RH6	Navesti 66	Puhas galeniidi tükk.	Galeniiit	Navesti
RH7	KG 1	Tumehall dolomiidi tükk galeniidiga, kogutud Kalana karjääri keskelt.	Galeniiit	Kalana
RH8	Võhma 1	Galeniiit, mille peal on helehall dolomiit ja oksüdeerunud püriit?	Galeniiit	Võhma
RH9	K164A	Tumehall lubjakivi kaltsiidi soonega, kaltsiidi soone ääres galeniidi tükid. Võetud sügavuselt 39,2 m.	Galeniiit	Kärdla
RH10	KM05	Helehall lubjakivi koos galeniidiga	Galeniiit	Kalana
RH11	G11-b	Tumehall dolomiit sfaleriidi-püriidi soonega, lõhe pinnal dolomiidi kristallid.	Sfaleriit	Kärdla
RH12	KM04	Tumehall dolomiit, lõhe pinnal heledad kaltsiidi kristallid, mille pinnal on sfaleriit.	Sfaleriit	Kalana
RH13	K164	Tumehall dolomiit sfaleriit-püriit-kaltsiidi soonega, võetud sügavuselt 39,9 m.	Sfaleriit	Kärdla

RH14	Kalana 1	Tumehall dolomiit kaltsiidi soonega, milles esinevad sfaleriidi tükid	Sfaleriit	Kalana
RH15-1	Kalana 2-1	Tumehall lubjakivi tükk kolme erineva kaltsiidi-sfaleriidi soonega. Proov võetud valge soone äärest.	Sfaleriit	Kalana
RH15-2	Kalana 2-2	vt. eelmine Proov võetud külje pealt.	Sfaleriit	Kalana
RH15-3	Kalana 2-3	vt. eelmine Proov võetud kollase soone keskelt.	Sfaleriit	Kalana



1 cm

RH1 - Viivikonna



1 cm

RH2 - Navesti



1 cm

RH3 - Lasnamäe



1 cm

RH4 - Lasnamäe



1 cm

RH5 - Villevere



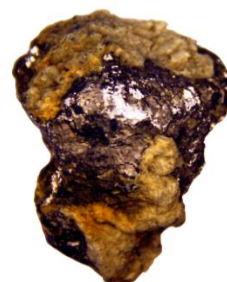
1 cm

RH6 - Navesti



1 cm

RH7 - Kalana



1 cm

RH8 - Võhma

Joonis 2. Töös käsitletud palad RH1 – RH8. Kõik palad sisaldavad galeniidi agregate.



RH9 - Kärkla



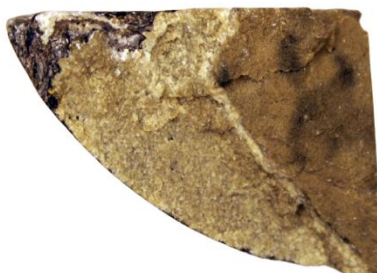
RH10 - Kalana



RH11 - Kärkla



RH12 - Kalana



RH13 - Kärkla



RH14 - Kalana



RH15 - Kalana



RH15 - Kalana

Joonis 3. Töös käsitletud palad RH9 – RH15. Palad RH9 ja RH10 sisaldavad galeniidi agregate, palad RH11 – RH15 on seotud sfaleriidi maagistumisega.

4.2 Jälgelementide sisaldused proovides

Lisas I esitatud tabelites on näidatud mõõdetud jälgelementide sisaldused galeniidi proovides. Alumiiniumi kontsentratsioonid galeniitides varieeruvad 3 ja 160 ppm-i vahel, kõrgeima alumiiniumi sisaldusega proov on RH9 (Kärdla). Titaani ja vanaadiumi sisaldused proovides jäävad alla 9 ppm-i. Mangaani ja raua sisaldused on suurimad Kärdla galeniidi proovis RH9. Üldjuhul jäävad mangaani kontsentratsioonid galeniitides alla 45 ppm-i ja raua sisaldused alla 12 000 ppm-i. Koobalti sisaldus on suurim proovis RH5, vastavalt 45,62 ppm-i, üldiselt jäävad koobalti kontsentratsioonid alla 2 ppm-i. Nikli kõrgeim kontsentratsioon on proovis RH3, kus seda on 25,18 ppm-i. Teistes proovides jäävad nikli sisaldused üldiselt alla 3 ppm-i (v.a. proov RH5, kus nikli sisaldus on 21,61 ppm-i). Vaske sisaldub kõige rohkem proovis RH5 (896,79 ppm-i), ülejäänud galeniidi proovides jäävad vase kontsentratsioonid alla 11 ppm-i. Germaaniumi ja arseeni sisaldavad enim vastavalt proovid RH9 ja RH5, kontsentratsioonid vastavalt 11,00 ja 73,66 ppm-i. Üldiselt jäävad germaaniumi sisaldused galeniitides alla 1 ppm-i ja arseeni sisaldused alla 32 ppm-i. Strontsiumi on galeniitides alla 7 ppm-i. Molübdeeni kõrgeim kontsentratsioon on proovis RH9, vastavalt 80,61 ppm-i, üldiselt jäävad Mo sisaldused alla 18 ppm-i. Roodiumi sisaldused galeniitides varieeruvad 25 ja 9 ppm-i vahel. Kõrgeim hõbeda kontsentratsioon on proovis RH5, vastavalt 8,12 ppm-i, üldiselt jäävad Ag sisaldused alla 3 ppm-i. Kaadmiumi sisaldab samuti kõige rohkem proov RH5, vastavalt 110,28 ppm-i, üldiselt on kaadmiumi kontsentratsioonid alla 25 ppm-i. Antimoni kõrgeim kontsentratsioon on proovis RH10 (251,05 ppm-i). Baariumi sisaldused jäävad galeniitides alla 10 ppm-i. Talliumi kontsentratsioonid varieeruvad 46 ja 16 ppm-i vahel. Pallaadiumi ja reenumi esineb galeniitides vaid ühes proovis, vastavalt RH4 ja RH10. Kõikides proovides jäi alla 1 ppm-i galliumi, rubiidiumi, nioobiumi, ruteeniumi, tseesiumi, indiumi, tina, tantaali, volframi, plaatina, hafniumi, kulda, tooriumi ja uraani.

Lisas II on esitatud mõõdetud jälgelementide sisaldused sfaleriitides. Alumiiniumi kontsentratsioonid varieeruvad 8 ja 90 ppm-i vahel. Titaani sisaldused jäävad sfaleriitides alla 5 ppm-i. Kõrgeim krooni kontsentratsioon on proovis RH14, vastavalt 18,93 ppm-i, üldiselt jäävad Cr sisaldused alla 9 ppm-i. Kõige rohkem sisaldab mangaani proov RH11 (66,63 ppm-i). RH11 on ka kõrgeima raua kontsentratsiooniga sfaleriidi proov, vastavalt 78328,04 ppm-i. Koobalti sisaldused jäävad alla 22 ppm-i ning niklit on kontsentreerunud kõige rohkem proovi RH11 (38,32 ppm-i). Suurim galliumi kontsentratsioon on proovis

RH14 (174,42 ppm-i), üldiselt jäävad Ga sisaldused sfaleriitides alla 80 ppm-i. Kõrgeim arseeni sisaldus on proovis RH11 (60,65 ppm-i), teistes sfaleriidi proovides jäävad As sisaldused alla 6 ppm-i. Germaaniumi ja seleeni kontsentratsioonid on alla 7 ppm-i. Hõbeda sisaldused on kõrgeimad Kärkla sfaleriitides (11,26 ppm-i ja 12,73 ppm-i), Kalana sfaleriitides on Ag kontsentratsioonid alla 7 ppm-i. Kaadmiumi sisaldused varieeruvad 1700 ja 4300 ppm-i vahel. Kõrgeim baariumi kontsentratsioon on proovis RH13 (26,18 ppm-i), ülejäänud sfaleriidi proovides jäävad Ba sisaldused alla 3 ppm-i. Plii suurim sisaldus on Kalana proovis RH12, vastavalt 7103,13 ppm-i, üldiselt jäävad teiste sfaleriidi proovide Pb kontsentratsioonid 48 ja 6000 ppm-i vahele. Strontsiumi ja talliumi sisaldused jäävad alla 4 ppm-i, molübdeeni ja tina kontsentratsioonid alla 2 ppm-i, indiumi ning antimoni sisaldused <3 ppm-i. Alla 1 ppm-i jäävad vanaadiumi, rubiidiumi, nioobiumi, tseesiumi, roodiumi, volframi, reeniumi, hafniumi, tooriumi ja uraani kontsentratsioonid. Määramispiirist allapoole jäid plaatina, ruteeniumi, tantaali, pallaadiumi ja kulla mõõtmistulemused.

4.3 Väavli stabiilsed isotoobid

Proovides mõõdetud $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused on toodud tabelis 2. Tabelis on väavli $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotoopide omavaheline suhe standardi V-CDT (*Vienna Canyon Diablo Troilite*) suhtes.

$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused galeniidis varieeruvad suurtes piirides -43,32‰ ja +19,81‰ vahel. Sfaleriidi $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused varieeruvad vähem ning jäävad -4,02‰ ja +11,78‰ vahele. Navesti galeniidi proovides on madalaimad $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused (-43,32 ja -40,25). Kõrgeimad $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused galeniitides on Lasnamäe proovides (+19,81‰ ja +19,78‰). Kalana proovide $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused varieeruvad +6,28‰ ja -13,32‰ vahel (keskmine -2,78‰, n=7). Kärkla sfaleriidi proovide $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused varieeruvad -1,21‰ ja 11,78‰ vahel ning Kärkla galeniidi proovi $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtuseks on -24,11‰.

TABEL 2 . $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused analüüsitud proovides.

Proovi ID	Proovi nimi	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ V-CDT)	Mineral
RH1	Viivikonna	11,85	Galeniiit
RH2	Navesti 100	-40,25	Galeniiit
RH3	Lasnamäe 1	19,78	Galeniiit
RH4	Lasnamäe 2	19,81	Galeniiit
RH5	Villevere	15,28	Galeniiit
RH6	Navesti 66	-43,32	Galeniiit
RH7	KG 1	-5,71	Galeniiit
RH8	Võhma 1	-1,63	Galeniiit
RH9	K164A	-24,11	Galeniiit
RH10	KM05	-13,32	Galeniiit
RH11	G11-b	-1,21	Sfaleriit
RH12	KM04	-5,04	Sfaleriit
RH13	K164	11,78	Sfaleriit
RH14	Kalana 1	-4,02	Sfaleriit
RH15-1	Kalana 2-1	-1,41	Sfaleriit
RH15-2	Kalana 2-2	3,73	Sfaleriit
RH15-3	Kalana 2-3	6,28	Sfaleriit

5. ARUTELU

5.1 Jälgelementide asendumised ja kaasnemine

Jälgelemendid võivad esineda sulfiidides tahke lahusena kristallstruktuuris või kaasneda nendes mõne teise mineraali suletistena. Sfaleriidi kristallstruktuuris asendavad jälgelemendid tsinki (Zn), sellisteks elementideks on näiteks Fe, Cd, Mn, Co, Ga, Ge, In, Mn, Sn, As ja Tl. Kaasnevateks elementideks võivad olla näiteks Pb, Tl, Sb ja Ag (Cook et al., 2009). Galeniidi kristallstruktuuris toimuvad asendumised, mille käigus jälgelemendid nagu Ag, Bi, Sb, Cd ja Tl asendavad pliidi (Pb) (George et al., 2015).

Raud on enam levinud jälgelement sfaleriidis (võib esineda sisalduses kuni 15%). Fe^{2+} sobib sfaleriidi struktuuris hästi Zn^{2+} asemele ning selle asendumine sõltub kristalliseerumise temperatuurist. Raua sisaldust sfaleriidis on seepärast kasutatud geo(baro)termomeetrina. Sarnaselt rauale sobib sfaleriidi struktuuri koobalt (Co). Ka mangaani (Mn) asendumine sfaleriidi kristallstruktuuri toimub lihtsa katioonide vahetuse käigus, kus mangaan asendab tsinki: $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$. Väga levinud on kaadmium asendumine sfaleriidis tsingi asemele ($\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$). Seejuures on sfaleriit peamine kaadmiumi (Cd) maak.

Sfaleriidis on ka tüüpiline indiumi asendumine ning kaevandatav sfaleriit on ka peamine indiumi allikas. Kõrge In sisaldusega proovides toimub tsingi paarisasendumine vase ja indiumi poolt ($2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{In}^{3+}$). Zn asendumine hõbeda (Ag) ja tinaga (Sn) võib toimuda mitmel erineval viisil. Esimeseks on asendusvalem $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Sn}^{3+}$. Teiseks on võimalik asendumine kombinatsioonis nn kristallstruktuuride vakantsidega, nagu näiteks $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \square + \text{Sn}^{4+}$, edasiseks alternatiiviks oleks teine kombineeritud asendusmehhanism: $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Ag}, \text{Cu})^+ + \text{Sn}^{4+}$. Samuti on viidatud tsingi asendumisele hõbeda ja antimoni (Sb) poolt, mis toimub vastavalt: $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$. Olgu nimetatud, et taoline asendus toimub ainult piiratud määral kõrvuti hõbedat ning Ag-Sb ühendeid sisaldavate mineraalidega. Kõige ebaselgemad on asendused, mis on seotud galliumi (Ga) ja germaaniumiga (Ge). On spekuleeritud, et need asendused võiksid välja näha järgmiselt: $(\text{Ag}, \text{Cu})^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ ja $2\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ (Cook et al., 2009).

Galeniidis asendavad jälgelemendid enamasti pliidi (Pb). Hõbe, vismut (Bi) ja antimon võivad asendada pliidi läbi paarisasendumise: $\text{Ag}^+ + (\text{Bi}, \text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$. Juhul kui Bi ja/või Sb kontsentratsioonid on kõrged (>2000 ppm), võib toimuda asendus kristallstruktuuri vakantside kaudu, milles ei ole kõik kohad täidetud: $2(\text{Bi}, \text{Sb})^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+}$. Monovalentne

hõbe võib asendada galeniidis pliid järgmiselt: $2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$, juhul kui üks kahest hõbeda aatomist siseneb galeniidi kristallstruktuuri. Samuti on pakutud laiendatud asendumist: $(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Tl})^+ + (\text{Bi}, \text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$. Kõige tõenäolisemalt asenduvad kaadmium ja elavhõbe galeniidi kristallstruktuuri kahevalentse asenduse abil: $(\text{Cd}, \text{Hg})^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$. Paarisasendumine kujul $\text{Ag}^+ + \text{Sn}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$ ei ole tõendatud, pigem on tõenäoline järgnev asendumismehhanism: $\text{Sn}^{4+} + \square \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$. Piiratud ulatuses võiks tina siseneda galeniidi kristallstruktuuri järgneva asenduse käigus: $\text{Sn}^{4+} + 2(\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Tl})^+ \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+}$, kuid Sn suurtes kogustes galniiti sidumiseks ei ole monovalentseid katioone piisavalt. Ka indium (In) võib asendada galeniidi struktuuri ning on oletatud, et indium seotakse galeniiti kolmevalentse katioonina: $\text{Ag}^+ + (\text{Bi}, \text{Sb}, \text{In})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$ (George et al., 2015).

5.2 Sfaleriit

Käesolevas töös uuriti kahest erinevast hüdrotermaalse maagistumise leiukohast (Kärdla ja Kalana) võetud sfaleriidi proove. Jälgelementide sisaldust nende leiukohtade sfaleriidi proovides võrreldi kirjandusest pärit andmetega. Cook et al. (2009) ning Ye et al. (2011) analüüsisid erinevatest geoloogilistest (epitermaalsed maardlad, skarnid, VMS, MVT jm) tingimustest pärit sfaleriite. Jälgelementide sisaldused nendes erinevates maardlate tüüpides varieeruvad kuna antud elementide fraksioneerumine sfaleriiti on mõjutatud kristalliseerumise temperatuurist, metallide allikast ja sfaleriidi kogusest maagis. Joonisel 4 on toodud käesolevas töös mõõdetud jälgelementide suhted kirjandusest pärit andmete taustal.

Cook et al. (2009) ning Ye et al. (2011) on analüüsinud jälgeelementide koostist erineva tekkega sfaleriididest, mis esindavad kõiki olulisi sulfiidse maagistumise tüüpe:

- a) epitermaalsed sulfiidide maardlad, mis moodustuvad maapinnalähedastes (<1 km) ja madalatemperatuurilistes (<250°C) tingimustes (Robert et al., 2007);
- b) skarnid, kus kõrgetemperatuuriline hüdrotermaalne fluid on tunginud magma intrusiooni ümbritsevasse kivimisse, seega on skarnid tekkinud magma intrusiooni ja ümbriskivimi kontaktmetamorfismi tagajärjel (Meinert et al., 2005);
- c) kihilised maardlad, kus on maagi mineralisatsioon seotud kindla kihiga ja see on kivimis jaotunud nagu maagistumine oleks osa settekivimist. Üldiselt esinevad kihilised sulfiidide maardlad kiltades (Morganti, 1981);
- d) vulkaanilis-massiivsed sulfiidid (VMS), mis moodustuvad veealuse vulkaanilise

tegevuse tagajärjel, kus vesi tungib vulkaanilisse kivimisse, soojeneb ning reageerib ümbritsevate kivimitega. Tulemusena tekkiva hürdotermaalse lahuse jahtumisel mere põhja jõudes sadestub sellest välja maak (Shanks et al., 2012).

- e) Mississippi Valley tüüpi (MVT) maardlad on epigeneetilised ja on seotud dolomiitide või lubjakividega, harva liivakividega. MVT tavalisteks mineraalideks on sfaleriit, galeniit, püriit, markasiit, dolomiit ja kaltsiit. Maagistumise temperatuurid jäävad tavaliselt 75°C ja 200°C vahele (Sverjensky, 1984).

Sõltuvalt valitud elementidest on olukordi, kus erinevad maardla tüübid eristuvad jälgeelementide sisalduse põhjal üksteisest selgelt, kuid on ka situatsioone, kus ühe ja sama maardla tüübi siseselt on variatsioon sama suur kui erineva tekkega sfaleriitide vaheline varieeruvus. Kalana ja Kärkla sfaleriidi teket on seostatud MVT mineralisatsiooniga (Eensaar et al., 2016; Hantson, 2014). Cook et al. (2009) ja Ye et al. (2011) andmetel eristuvad MVT sfaleriidid suhteliselt hästi teistest geneetilistest tüüpidest In vs. Ge, Ga vs. Ge, Co vs. Ni, Cu vs. In ja Ge vs. Fe suhete alusel, mis võeti aluseks Kalana ja Kärkla sfaleriitide klassifitseerimisel ka käesolevas uurimuses.

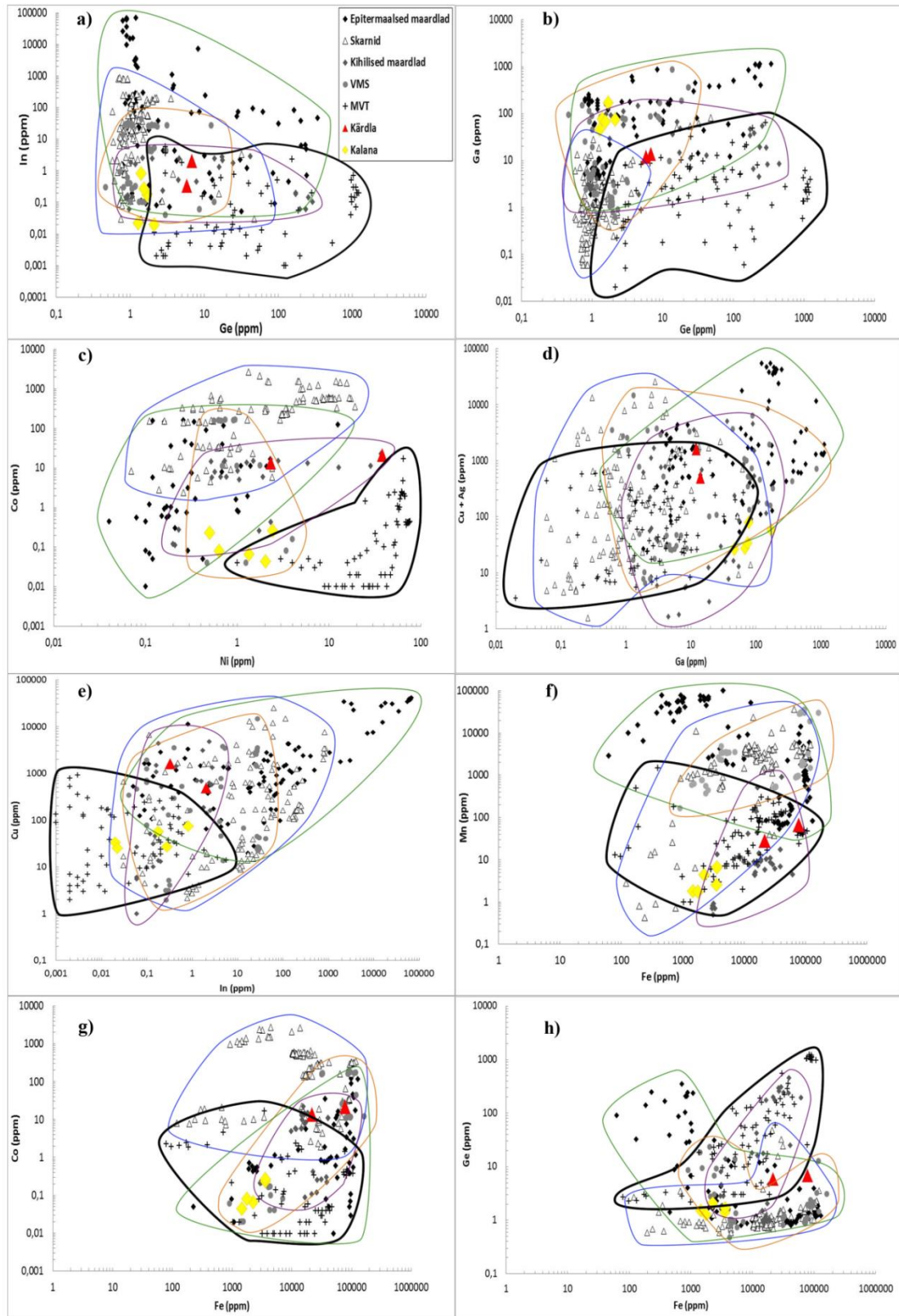
Analüüsides tulemused (joonis 4) näitavad, et uuritud proovid on võrreldes Cook et al. (2009) ja Ye et al. (2011) taustandmetega väikese hajuvusega ning Kärkla ja Kalana proovid on selgelt grupeerunud ja eristuvad üksteisest. Kuna erinevate maardlatüüpidesisene varieeruvus ja tüüpide vaheline kattuvus on suur, siis ei ole kasutatud jälgeelementide suhete alusel võimalik üheselt klassifitseerida Eesti sfaleriitide kuulumist ühte või teise geneetilisse tüüpi.

Võrreldes In – Ge suhteid jäävad Kärkla proovid MVT sulfiidide väljale, mida iseloomustab madal In ning varieeruv Ge sisaldus (joonis 4a). Samas, Kalana sfaleriit jääb sellel graafikul alale, mis asub MVT välja äärel ning kattub skarnide ja VMS-i alaga. Ka Ga – Ge suhte graafikul jäävad Kärkla proovid MVT sulfiidide väljale, mida iseloomustavad varieeruvad Ga ja Ge kontsentratsioonid ning Kalana sfaleriit jääb MVT väljast eemale ning kattub epitermaalse ja VMS-i väljadega (joonis 4b). Kui võrrelda Co – Ni suhteid, siis nii Kärkla kui ka Kalana sfaleriidid jäävad sellel graafikul MVT sulfiidide välja äärele ja Kärkla proovid kattuvad samal joonisel kihiliste maardlate ja Kalana proovid VMS maardla aladega (joonis 4c). Cu+Ag – Ga suhte graafikul jäävad Kärkla proovid alale, mida katavad kõigi käsitletud maardlatüüpide väljad ning Kalana sfaleriidid jäävad MVT välja äärele ja kattuvad kihiliste maardlate alaga (joonis 4d). Kui võrrelda Cu – In suhteid siis jäävad Kalana proovid MVT

sulfiidide väljale ning Kärkla sfaleriidid on seevastu MVT sulfiidide väljast eemale, kuid kattuvad kõikide ülejäänud graafikul esitatud maardla tüüpide aladega (joonis 4e). Sarnaselt käituvad mõlemad leiukohad Mn – Fe suhte järgi, kus nii Kalana kui ka Kärkla sfaleriidid on MVT sulfiidide väljal, mida iseloomustab varieeruvad Mn ja Fe kontsentratsioonid. Samas kattuvad Kalana proovid ka skarnide alaga ja Kärkla sfaleriidid seevastu kihiliste maardlate alaga (joonis 4f). Samasugune pilt on Co – Fe suhtes, kus Kalana proovid paiknevad MVT sulfiidide väljal, mida iseloomustab madal koobalti ja varieeruv raua sisaldus. Kärkla sfaleriidid jäävad sellel graafikul MVT sulfiidide välja äärelle ning kattuvad kõikide ülejäänud maardlate väljadega (joonis 4g). Ge – Fe suhte lausel jäävad nii Kalana kui ka Kärkla sfaleriidid MVT sulfiidide välja äärelle ning kattuvad skarnide ja epitermaalsete maardlate väljadega (joonis 4h).

Eelneva põhjal võib öelda, et Kärkla ja Kalana sfaleriidid jäävad üldjuhul MVT sulfiidide väljale või selle äärelle. Siiski on väljad kattuvad ning ainult jälgeelementide sisalduste põhjal hüdrotarmaalsete sulfiidide päritolu üheselt kinnitada ega ümber lükata ei saa. Küll on aga oluline, et Kalana ja Kärkla sfaleriidid eristuvad selgelt üksteisest kõikide uuritud jälgeelementide suhte alusel.

Jälgeelementide sisaldused peegeldavad mineraliseeriva fluidi päritolu, temperatuuri ning geoloogilis-tektoonilisi ja geokeemilisi (ph, Eh) tingimusi. See tähendab, et jälgeelementide erinev koostis Kalana ja Kärkla sfaleriitides võib osutada kahele erinevale fluidisündmusele või kristalliseerumisele samast fluidist, aga erinevatel füüsikalis-keemilistel tingimustel. Erinevale tekkele viitab ka erinev petrograafiline pilt ning fluidisuletiste iseloom (Mart Gaškov/Kalle Kirsimäe suulised andmed).



Joonis 4. Sfaleriidis sisalduvate jälgelementide suhted. Kollased on Kalana, punased Kärkla proovid. Taustaks on toodud Cook et al. (2009) ning Ye et al. (2011) uuringute tulemused erinevat tüüpi maardlatest: sinine – skarnid, roheline – epitermaalsed maardlad, punane – VMS, lilla – kihilised maardlad, must – MVT.

5.3 Sfaleriidi moodustumise temperatuuride arvutamine

Frenzel et al. (2016) näitasid hiljuti, et sulfiidide maardlate tüüpide vahel on ligikaudu ühe-dimensionaalne erinevus, mida saab väljendada üheainsa numbriga (PC 1*) ning see number korreleerub tugevalt fluidisuletiste homogeniseerumise temperatuuriga. Seda numbrit väljendatakse järgmiselt:

$$PC\ 1^* = \ln \left(\frac{C_{Ga}^{0,22} * C_{Ge}^{0,22}}{C_{Fe}^{0,37} * C_{Mn}^{0,20} * C_{In}^{0,11}} \right),$$

kus Ga, Ge, In ja Mn kontsentratsioonid sfaleriidis on ppm-ides ning Fe kontsentratsioon on massiprotsentides (wt%). Nende leitud suhtarv on piisavalt tugev, et seda kasutada geotermomeetrina (nn GGIMFis mudel). PC 1* korreleerub kõige tugevamalt sfaleriitse maagi nn tekkefluidi (miinimum)temperatuuridega. Empiiriline suhe PC 1* ja homogeniseerumise-temperatuuri, T, vahel on Frenzel et al. (2016) järgi esitatud kui:

$$T\ (^{\circ}C) = (54,4 \pm 7,3) \times PC\ 1^* + (208 \pm 10).$$

Lisaks tõi Frenzel et al. (2016) välja, et teised faktorid peale temperatuuri, nagu näiteks erinevused fluidi soolsuses või ümbriskivimi koostises, ei ole statistiliselt olulised maardlate tüüpide erinevuste selgitamiseks/põhjendamiseks ning pigem põhjustavad need erinevusi individuaalsete maardlate vahel.

Seda seost kasutati teoreetilise sfaleriidi tekketemperatuuri määramiseks uuritud proovides, mis on näidatud tabelis 3.

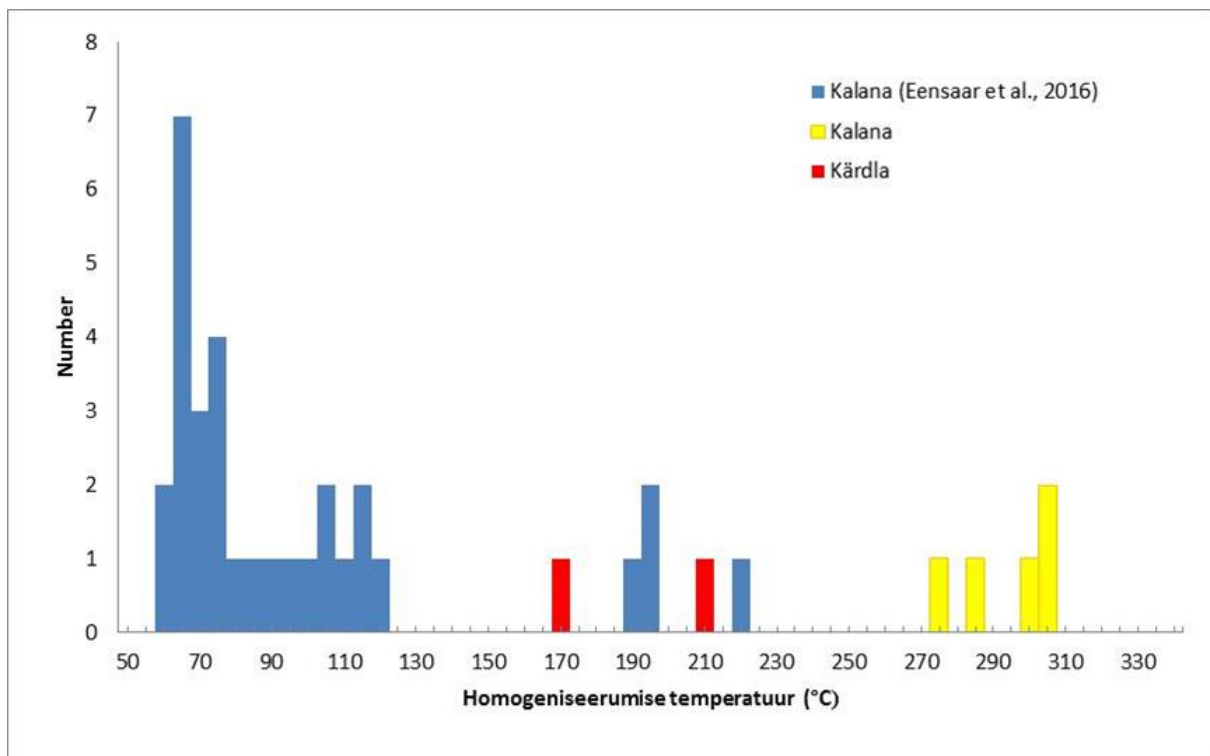
Tabel 3. Kärdla ja Kalana sfaleriitide teoreetilised minimaalsed tekketemperatuurid Frenzel et al. (2016) mudeli järgi.

Proovi ID	Asukoht	T (°C)	+/-
RH11	Kärdla	171	5
RH13	Kärdla	214	11
RH12	Kalana	276	19
RH14	Kalana	286	20
RH15-1	Kalana	304	23
RH15-2	Kalana	306	23
RH15-3	Kalana	308	23

Tabelis 3 toodud tulemused näitavad, et Kärkla sfaleriitide homogeniseerumise temperatuur on madalam, varieerudes 166–st kuni 224 °C, kui Kalana sfaleriitide moodustumise temperatuurid, mis varieeruvad 256 ja 331 °C vahel. Kalana proovide homogeniseerumise temperatuuri arvutuste tulemusi on võimalik võrrelda Eensaar et al. (2016) poolt läbi viidud uuringuga, mis uuris Kalana sfaleriitides ja kaltsiidis leiduvaid fluidisuletisi.

Eensaar et al. (2016) teostasid kaltsiidi ja sfaleriidi kristalsetes agregaatides leiduvates fluidisuletistes mikrotermomeetria uuringu, mille tulemusena leiti, et kaltsiidis olevate fluidisuletiste homogeniseerumistemperatuur varieerub 183°C ja 201 °C vahel. Kaltsiidi–sfaleriidi soontes keskel oleva sfaleriidi fluidisuletiste homogeniseerumise temperatuurideks saadi 60–85°C ja 90–120 °C, samal ajal kui soone piiril oleva sfaleriidi homogeniseerumise temperatuuriks saadi vahemik 192–200 °C (joonis 5). Need tulemused on minimaalsed fluidi lõksu–jäämise temperatuurid, kuna pole teada kui sügaval toimus sfaleriidi mineralisatsioon ja ei ole võimalik saadud tulemusi rõhu suhtes parandada (Eensaar et al., 2016).

Antud töös saadi ülevalpool kirjeldatud arvutusmeetodi abil Kärkla sfaleriidi proovide homogeniseerumise temperatuuride vahemikuks 166 °C ja 224 °C, Kalana proovides vastavalt 256 °C – 331 °C (joonis 5). Võrreldes Eensaare et al. (2016) on arvutuslikult teel saadud tulemused kuni 130 °C võrra kõrgemad. Selle erinevus põhjused ei ole selged kuid võivad olla seotud võimalike tahkete teiste mineraalisuletiste esinemisega uuritud sfaleriidiproovides, mis võivad omakorda mõjutada jälgelementide suhteid ja tekketemperatuuri arvutust.



Joonis 5. Sfaleriidis leiduvate fluidisuletiste mikrotermomeetria abil saadud sfaleriidi homogeniseerumistemperatuuri tulemused (Eensaar et al., 2016) ja käesolevas töös arvatud sfaleriidi homogeniseerumistemperatuuri tulemusi võrdlev histogramm.

5.4 Galeniit

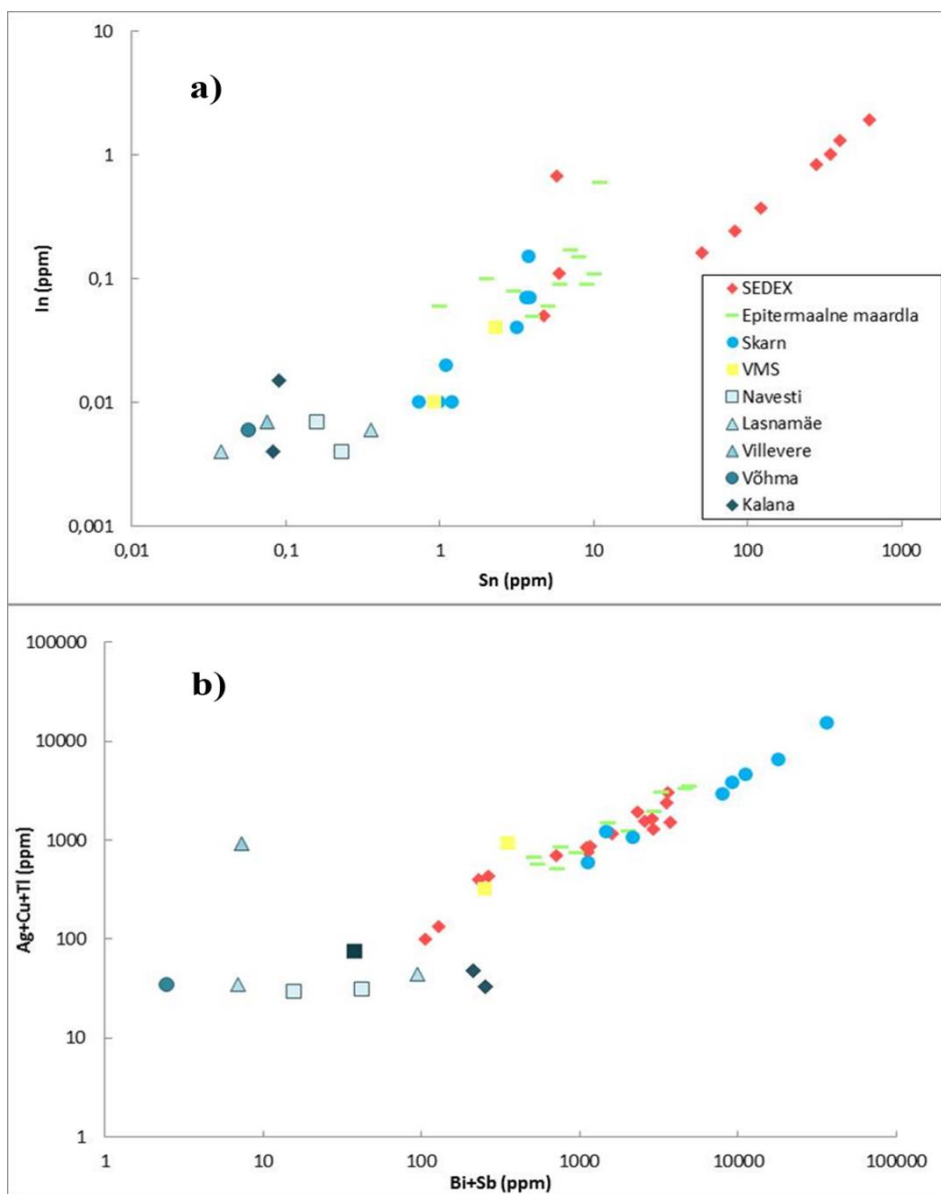
Töös uuriti kuuest erinevast hüdrotermaalse maagistumise leiukohast (Kärkla, Kalana, Viivikonna, Villevere, Tallinn, Navesti ja Võhma) võetud galeniidi proove. Nende leiukohtade galeniidi proovide jälgelementide sisaldust võrreldi kirjandusest pärit andmetega. George et al. (2015) analüüsis erinevatest geoloogilistest (SEDEX, epitermaalsed maardlad, skarnid, VMS jm) tingimustest pärit galeniite. Sarnast süstemaatilist ülevaadet galeniidi jälgelementidest MVT maardlatest ei ole tehtud kuid neid võiks teoreetiliselt võrrelda nn SEDEX maardlatega. Joonisel 6 on esitatud kirjandusest pärit andmete taustal käesolevas töös mõõdetud jälgelementide suhted.

George et al. (2015) analüüsis galeniidi jälgelementide koostist erinevates sulfiidide süsteemides:

- epitermaalsetes sulfiidide maardlates,
- skarnides,
- vulkaanilis-massiivsetes sulfiidides (VMS),

- d) SEDEX (sedimentary exhalative) maardlades, mis on tekkinud kraatoni keskel või äärtel olevates rifti basseinides. Tavaliselt on SEDEX maardlad karbonaatsetes kiltades, kiltades või aleuroliitides (Emsbo, 2009).

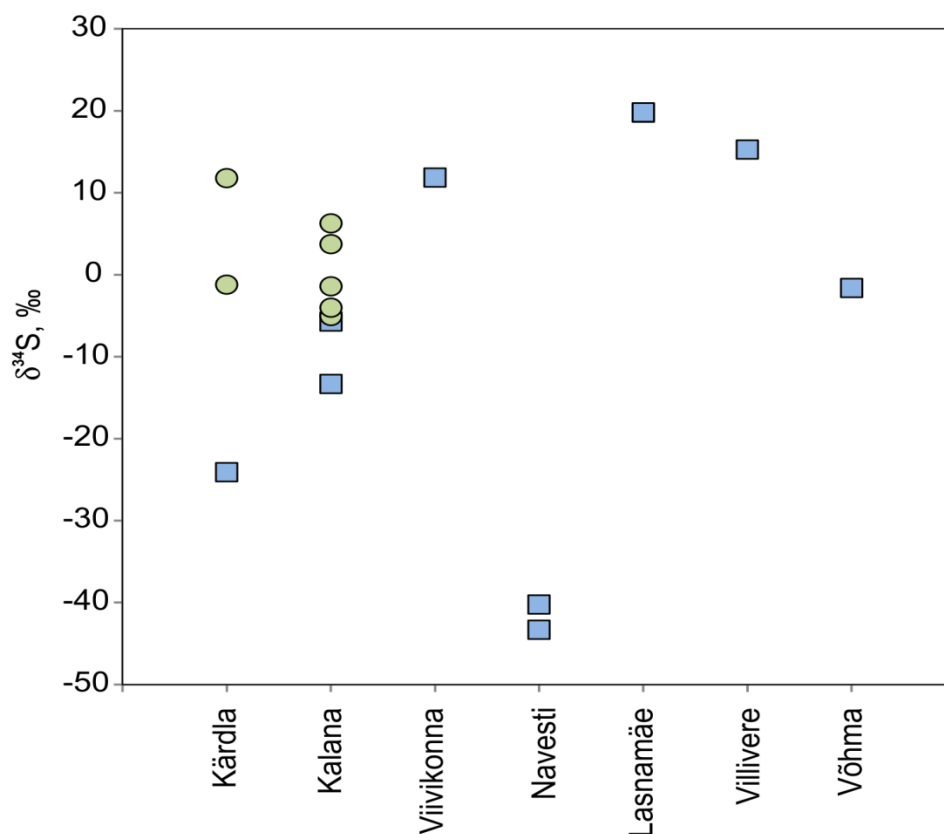
Eesti sulfiidse mineralisatsiooni ilmingutes korjatud proovides on võrreldes kirjanduse andmetega süstemaatiliselt väiksemad jälgelementide kontsentratsioonid. In ja Sn suhete põhjal paigutuvad Eesti galeniidid samale joonele teistes maardlates määratud sisaldustega kuid on selgelt kõige madalamate sisaldustega. Seejuures on kõik erinevad analüüsitud proovid üksteisele väga sarnase koostisega Samuti eristuvad Eesti galeniidi leiud $Ag+Cu+Tl$ ja $Bi+Sb$ suhete graafikul selgelt grupina ja madalamate sisaldustega, kuid silmatorkavalt suurema varieeruvusega, eriti vismuti ja antimoni summas kus erinevus võib olla peaaeguajakordne. Selline selge erinevus viitab, et Eesti galeniidid on vähemalt George et al. (2015) uuritud maagistumise tüüpidest erineva päritoluga. Seejuures viitab madalm jälgelementide sisaldus üldiselt ka madalamatele tekke temperatuuridele, sest jälgelementide asendumine on tõenäolisem kõrgematel temperatuuridel (George et al., 2015).



Joonis 6. Galeniidis sisalduvate jälgelementide suhte graafik. Navesti, Lasnamäe, Villevere, Võhma, Kalana ja Kärkla proovid on joonisel märgitud sinistes värvitoonides. Taustaks on toodud George et al. (2015) uuringu tulemused erinevat tüüpi maardlatest: punane – SEDEX, roheline – epitermaalsed maardlad, sinine – skarn, kollane – VMS.

5.5 Väävli isotoopide analüüs

Sulfiididega seotud väävli $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtused analüüsitud galeniitides varieeruvad $-43,32\text{‰}$ ja $+19,81\text{‰}$ vahel. Sfaleriidiproovides on $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ varieeruvus väiksem $-4,02\text{‰}$ ja $+11,78\text{‰}$ vahel, aga üldiselt on varieeruvus suur nii mineraalide kui ka leiukohtade lõikes (joonis 7).



Joonis 7. Sfaleriitides ja galeniitides analüüsitud väävli isotoopide suhte väärtused leiukohtade lõikes. Galeniidi proovid on märgitud sinise ja sfaleriidi proovid rohelisega.

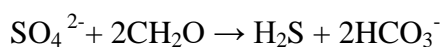
Kaks Lasnamäe galeniidiproovi on üksteisele sarnase isotoopkoostisega, kuid nii Võhma-Navesti (sh Villivere), Kalana kui ka Kärkla materjalid varieerub väävli isotoopkoostis suurtes piirides, mis viitab et vähemalt osa väävlist mida kasutati sulfiidide moodustamiseks on ümber töödeldud mikroobsete protsessidega.

Sulfiidse väävli isotoopsignaali on mõjutatud algfluidi väävli isotoopide suhtest ning selle fraktsioneerumisest kristalliseerumisel. Vahevöö $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ väärtus on umbes $0 \pm 2\text{‰}$ ning jääb sinna lähedusse ka enamikes magmakivimites. Suurem varieeruvus (-11‰ kuni $+14,5\text{‰}$) esineb granitoidsetes kivimites kuna nende tekkel võivad osaleda isotoopselt kergemad settelised sulfiidid ja/või raskemad evaporiiitsed sulfaadid (Marini et al. 2011). Tänapäevase

merevee sulfaadi $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ on +21 ‰. Kuid on varieerunud +10‰ kuni +30‰ vahel viimased 500 miljoni aasta vältel (Botrell et al., 2006).

Anorgaanilised väävliühendid võivad olenevalt oksüdatsiooniastmest olla erinevates metabolismiradades nii osküdeeritavaks kui ka redutseeritavaks osapooleks. Sulfiidi tekkeni viivateks radadeks on sulfaadi redutseerimine anaeroobse hingamise käigus.

Bakteriaalne SO_4^{2-} sidumine põhjustab olulist isotoopse väävli koosseisu muutust SO_4^{2-} ja produktsulfiidi vahel, tavaliselt 20–40 ‰ ulatuses, mille tagajärjel väheneb sulfiidis väävli isotoobi ^{34}S sisaldus (Canfield, 2001). Bakterid kasutavad SO_4^{2-} redutseerimisel sulfiidiks orgaanilist materjali (Sahlstedt et al., 2012).



Samas võib ^{34}S vaesustunud sulfiid tekkida meresetetes ja setete kohal olevas veesambas väävli disproportsionaalse sidumise tulemusena. Metaan võib samuti olla alternatiivne SO_4^{2-} redutseerimiseks vajalike elektronide doonor (Sahlstedt et al., 2012):



Kalana karjääris, mitte kaugel sfaleriidi soontest, leitud koopalaadse struktuuri seintelt pärineva kaltsiidi äärmiselt kerge süsiniku isotoopkoostis viitab mikrobiaalsele anaeroobsele metaani oksüdeerimisele (Eensaar et al., 2015) ja sobitub hästi määratud väävli isotoopkoostise suure varieeruvusega nii uuritud galeniidi kui ka sfaleriidiproovides ning mis viitab, et suurem osa väävlist tuleneb mereveelisest sulfaadist, mida on erinevas ulatuses bakterite poolt kas avatud või suletud süsteemis fraktsioneeritud.

Järeldused

Käesolevas töös uuriti sfaleriidi ja galeniidi jälgelementide sisaldust ja koostist ning sulfiidse väävli isotoopkoostist Eesti Pb–Zn sulfiidsetes maagistumisilmingutes.

Uuringus kasutati proove erinevatest Eesti piirkondadest: Kärblast, Kalanast Viivikonnast, Tallinast, Villeverest, Navestist ja Vöhmast pärit galeniidid ja sfaleriidi proove, mis kõik pärinevad Ordoviitiumi või Siluri karbonaatkivimites esinevatest lõhedest ja maagistumispesadest. Kokku analüüsti 17 proovi 15-st erinevast palast. Analüüsid teostati induktiiv-sidestatud plasma massi-spektromeetriga (ICP–MS) ja isotoop-suhte massi-spektromeetriga (*Isotoop–ratio mass–spectrometry* –IRMS).

Jälgelementide tulemuste põhjal ei vasta Kalana ja Kärbla sfaleriidid unikaalselt ühelegi hüdrotermaalse maagistumise geneetilise tüübile, kuid saab väita, et Kärbla ja Kalana sfaleriidid erinevad üksteisest, mis viitab nende erinevatele tekketingimustele. Galeniidi jälgelementide koostise suhted on sarnased enamlevinud maagistumise tüüpide koostisele kuid jälgelementide sisaldused on oluliselt madalmates kontsentratsioonides. Galeniidi jälgelementide koostis uuritud erineva vanuse ja asukohaga proovides on erinevalt sfaleriididest sarnase koostisega.

Uuritud hüdrotermaalsete sfaleriidi ja galeniidi väävli isotoopsuhted on väga suure varieeruvusega nii mineraalide kui ka leiukohtade lõikes, mille põhjuseks võib olla väävli päritolu bakteriaalsest SO_4^{2-} redutseerimisest, meresetetes ja setete kohal olevas veesambas toimuva väävli disproportsionaalne sidumine või metaanist saadavate elektronide abil SO_4^{2-} redutseerimine.

Sfaleriidi jälgelementide koostise põhjal arvutati Kalana ja Kärbla sfaleriidide teoreetilised homogeniseerumistemperatuurid, mis osutusid võrreldes eelnevates uuringutes määratud fluidisuletiste homogeniseerumistemperatuuridega kuni 130°C võrra kõrgemaks. Selle põhjuseks võib olla teiste tahkete mineraalisuletiste esinemine sfaleriidis.

Trace elements in hydrothermal Pb–Zn sulfides of Estonia

The aim of this study was to characterize the trace–element composition of Pb–Zn sulfide mineralization and sulfur isotope fractioning in sulphide mineral veins in Estonia. Samples for this thesis were collected from different Pb–Zn–mineralization occurrences in Estonia and include sphalerite and galenite phases. ICP–MS and IRMS analysis were undertaken to study the trace–element and stable isotope composition. The trace element concentrations were measured from galena and sphalerite samples with ICP–MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*). The samples were measured in the Department of Geology of University of Tartu with Agilent 8800 QQQ inductively coupled plasma mass spectrometry. The sulfur isotope ratios were measured with IRMS (*Isotope–ratio mass–spectrometry*) in the same department with Thermo Scientific Delta V Plus spectrometry combined with Thermo Finnigan Flash HT Plus elemental analyser.

Based on the trace element analysis, conducted in the spalerites, we can't assuredly say that sphalerites from Kärđla and Kalana belong one or another deposit type of sulphide mineralization. However, the results show that spalerites in Kärđla and Kalana differ from eachother which points to different conditions during their formation. Trace–element composition of galena samples is typically similar in studied samples, but does not correspond to any specific genetic type of sulphide hydrothermal mineralization, and is characterized by consistently lower trace–elemnt concentrations. The $\delta^{34}\text{S}$ values of galena and spalerite show considerable variations, from -44 ‰ to +20 ‰ VCDT. The high variation variability of $\delta^{34}\text{S}$ within galena and sphalerite indicates that there has been some biogenic fractionation activity, S disproportionation in marine sediments and in the water column above it or presence of methane. The theoretical fluid homogenisation temperatures were calculated using trace–element composition of sphalerite that indicated that the modeled closure temperatures are up to 130 °C higher than previously measured in fluid inclusions that can be because of the other mineral inclusions in spalerite.

Kasutatud kirjandus

- Aart, J. (2011) Terrigeensed lõhetäited Kalana karjääris. Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, Tartu.
- Ainsaar, L., Pani, T. (2003) Kalana paemurd. Rmt.: Plado, J., Puura, I. (toim.). Eesti geoloogide neljas ülemaailmne kokkutulek. Eesti geoloogia uue sajandi künnisel. Konverentsi materjalid ja eksursioonijuht. Eesti Geoloogia Selts ja Tartu Ülikooli geoloogia instituut, Tartu, 108–109.
- Bottrell S. H., Newton, R. J (2006) Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth-Science Reviews* 75, 59–83.
- Canfield, D.E. (2001) Biogeochemistry of sulfur isotopes. In: Valley, J.W., Cole, D.R. (Eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, Stable Isotope Geochemistry, Mineralogical Society of America, 607–636.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, S., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., Melcher, F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4761–4791.
- Eensaar, J., Pani, T., Gaškov, M., Sepp, H., Kirsimäe, K. (2015) Stable isotope composition of hypogenic speleothem calcite in Kalana (Estonia) as a record of microbial methanotrophy and fluid evolution. *Cambridge University Press*, 1–11.
- Emsbo, P. (2009) Geologic criteria for the assessment of sedimentary exhalative (sedex) Zn-Pb-Ag deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report 2009-1209, 1–25.
- Frenzel, M., Hirsch, T., Gutzmer, J. (2016) Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis. *Ore Geology Reviews* 76, 52–78.
- Gaškov, M. (2013) Sfaleriidi mineralisatsioon Kalana hüdrotermaalsete soonte lõhetäidetes. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, geoloogia osakond, 1–22.
- George, L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Wade, B. P. (2015) Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, Volume 100, 548–569.
- Hantson, R. (2014) Sulfiidne mineralisatsioon Kärkla kraatri valli kirdeosas. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, geoloogia osakond, 1–30.

- Jõelet, A., Kirsimäe, K., Plado, J., Versh, E., Ivanov, B. (2005) Cooling of the Kärđla impact crater: II. Impact and geothermal modeling. *Meteoritics ja Planetary Science* 40, 21–33.
- Kirsimäe, K., Suuroja, S., Kirs, J., Kärki, A., Polikarpus, M., Puura, V., Suuroja, K. (2002) Horblende alteration and fluid inclusions in Kärđla impact crater, Estonia: Evidence for impact-induced hydrothermal activity. *Meteoritics ja Planetary Science* 37, 449–457.
- Luha, A. (1946) Eesti NSV maavarad. Rakendusgeoloogiline kokkuvõtlik ülevaade. Teaduslik Kirjandus, Tartu, 1–176.
- Marini, L., Moretti, R., Accornero, M. (2011) Sulfur Isotopes in Magmatic-Hydrothermal Systems, Melts, and Magmas *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 73.
- Meinert, L. D., Dipple, G. M., Nicolescu, S. (2005) World Skarn Deposits. Society of Economic Geologists, Inc. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 299–336.
- Morganti, J. M. (1981) Ore Deposit Models – 4. Sedimentary-Type stratiform Ore deposits: Some Models And A New Classification. *Geoscience Canada. Volume 8, Number 2*, 65–75.
- Palmre, H. (1960) Adavere lademe lühike üldine litoloogiline iseloomustus. ENSV TA GI Fond.
- Pani, T. (1979) Maavarade otsingu biofüüsikalisest meetodist ja selle kasutamisest Võhma polümetalse maagistumise piirkonnas. Diplomitöö. Tartu Riiklik Ülikool, bioloogia-geograafia teaduskond, geoloogia kateeder, 1–50.
- Petersell, V., Suuroja, K. (2000) The sulphide mineralisation in the rocks of the Kärđla impact structure. In: J. Plado, L. Pesonen (eds). *Meteorite Impacts in Precambrian Shields.*, 84.
- Plado, J., Preeden, U., Puura, V., Pesonen, L. J., Kirsimäe, K., Pani, T., Elbra, T. (2008) Palaeomagnetic age of remagnetizations in the Silurian dolomites, Rõstla quarry, central Estonia. *Geological Quarterly*, 52(3), 213–224.
- Preeden, U., Plado, J., Mertanen, S., Puura, V. (2008) Multiply remagnetized Silurian carbonate sequence in Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 3, 170–180.
- Puura, V. (1997) Basement features. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). *Geology and mineral resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 163–167.

Puura, V. ja Suuroja, K. (1992) Ordovician impact crater at Kärđla, Hiiumaa Island, Estonia. In: L. Pesonen ja H. Henkel (eds). Terrestrial impact craters and craterform structures with a special focus on Fennoscandia Tectonophysics 216: 143–156.

Puura, V., Vaher, R. (1997) Cover structure. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). Geology and mineral resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 167–177.

Raudsep, R. (1997) Mineral occurrences. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). Geology and mineral resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 369–372.

Robert, F., Brommecker, R., Bourne, B. T., Dobak, P. J., McEwan, C. J., Rowe, R. R., Zhou, X. (2007) Models and Exploration Methods for Major Gold Deposit Types. Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration, 691–711.

Sahlstedt, E., Karhu, J.A., Pitkänen, P., Whitehouse, M. (2012) Implications of sulfur isotope fractionation in fracture-filling sulfides in crystalline bedrock, Olkiluoto, Finland. Applied Geochemistry 32, 52–69.

Shanks III, W.C. Pat, Koski, R.A. (2012) Introduction in volcanogenic massive sulfide occurrence model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070 –C, chap. 1, 4 p.

Somelar, P., Kirsimäe, K., Środoń, J. (2009) Mixed-layer illite-smectite in the Kinnekulle K-bentonite, northern Baltic Basin. Clay minerals, 43(4), 455–468.

Somelar, P., Kirsimäe, K., Hints, R., Kirs, J. (2010) Illitization of Early Paleozoic K-Bentonites in the Baltic Basin: decoupling of burial- and fluid-driven processes. Clays and Clay Minerals, 58(3), 388–398.

Suuroja, K., Suuroja, S., All T. ja Flodén, T. (2002) Kärđla (Hiiumaa Island, Estonia) – the buried and well-preserved Ordovician marine impact structure. Deep Sea Research II 46: 1121–1144.

Suuroja, K. (2002) Natural resources of the Kärđla Impact Structure, Hiiumaa Island, Estonia. In: J. Plado ja L. Pesonen (eds). Impacts in Precambrian Shields. Springer– Verlag, Berlin, Heidelberg. Impact studies: 295–306.

Suuroja, K. (2008) Observations, methods and techniques of discovery and studies of meteorite craters. Geology and lithology of the early palaeozoic marine impact structures Kärđla and Neugrund (Estonia). Tartu Ülikooli Kirjastus, 11–19.

Sverjensky, D. A. (1984) Field Brines as Ore-Forming Solutions. *Economic Geology* vol 79. 22–37.

Wenk, H., Bulakh, A. (2004) *Minerals: their constitution and origin*, Cambridge: University Press, 388–405.

Danyushevskiy, L. (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews* 39, 188–217.

Wenk, H., Bulakh, A. (2004) *Minerals: their constitution and origin*, Cambridge: University Press, 388–405.

Ye, L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y., Danyushevskiy, L. (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews* 39, 188–217.

Lisa I Galeniitides analüüsitud jälgelementide sisaldused (ppm)

Proov	²⁷ Al	⁴⁷ Ti	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁷¹ Ga	⁷² Ge	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	⁹³ Nb	¹⁰¹ Ru	¹³³ Cs	²⁰⁹ Bi
Viivikonna	9,75	0,37	0,21	1,38	43,24	609,52	0,09	0,41	0,81	123,48	0,01	0,08	0,27	4,5	0,01	2,82	0,01			2,19
Navesti 100	3,72	0,38	0,07	1,31	25,46	106,13	0,15	0,54	2,99	9,78	0,01	0,13	31,3	11,84	0,02	0,98	0,01			2,75
Lasnamäe 1	5,36	8,48	6,64	1,95	1,17	11644,07	1,61	25,18	10,93	390,32	0,08	0,7	15,42	10,96	0,02	0,4	0,06	0,01	0,01	5,92
Lasnamäe 2	7,17	0,42	0,07	1,17	11,96	177,42	0,06	0,63	0,77	6,52		0,17	0,12	14,52	0,01	0,63	0,02	0,01	0,01	1,8
Villevere	4,77	0,49	0,07	1,72	1,33	816,88	45,62	21,61	896,79	12,89		0,14	73,66	13,44	0,01	2,99	0,01		0,01	6,97
Navesti 66	3,57	0,38	0,1	0,99	16,1	283,9	0,04	0,35	0,77	6,35		0,13	11,18	13,63		0,82	0,01	0,01	0,01	1,8
KG 1	15,93	0,69	0,25	1,38	20,77	301,05	0,15	0,66	1,94	18,28	0,01	0,21	4,64	17,35	0,05	2,7	0,01		0,01	3,8
Võhma 1	3,18	0,28	0,04	1,23	0,42	33,86	0,03	0,71	0,1	5,74		0,17	0,15	14,56	0,01	0,36		0,01		1,69
K164A	154,19	5,41	0,56	2,78	1117,52	239957,35	1,25	2,5	2,06	1245,19	0,3	11	17,86	14,84	0,56	6,3	0,02		0,06	4,25
KM05	30,21	0,89	0,75	1,88	1	839,97	0,07	0,58	1,92	108,49	0,03	0,13	2,85	10,95	0,08	2,41			0,01	2,34

Proov	⁹⁵ Mo	¹⁰³ Rh	¹⁰⁵ Pd	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba	¹⁸¹ Ta	¹⁸² W	¹⁸⁵ Re	¹⁹⁵ Pt	²⁰⁵ Tl	¹⁷⁸ Hf	¹⁹⁷ Au	²³² Th	²⁰⁸ Pb	²³⁸ U
Viivikonna	9,01	9,32		2,73	3,01		0,01	25,05	0,15		0,09		0,4	16,6				520368,84	
Navesti 100	0,09	14,64		1,2	12,87	0,01	0,16	39,07	0,12	0,01	0,2			27,08		0,02		828130,16	0,01
Lasnamäe 1	0,15	17,85		1,25	9,61	0,01	0,36	88,61	0,25	0,01	0,09			32,44	0,01	0,02	0,02	992075,18	0,04
Lasnamäe 2		18,54	0,28	1,89	1,99		0,04	5,13	0,15	0,01	0,12			32,48	0,01	0,02	0,01	988644,64	0,01
Villevere	0,24	15,51		8,19	110,28	0,01	0,08	0,31	1,74		0,11			27,83		0,01	0,01	866753,63	0,1
Navesti 66		16,07		0,31	9		0,23	13,9	0,15		0,1			28,97			0,01	878639,04	0,01
KG 1	0,13	24,18		0,78	4,69	0,02	0,09	208,03	5,03		0,09			45,5		0,01	0,01	1346985,7	0,14
Võhma 1		18,65		0,44	22,95	0,01	0,06	0,74	0,08		0,11			34,54				1038726,6	
K164A	80,61	16,16		2,95	6,37		0,04	71,88	0,66		0,28			32,7	0,01		0,05	832607,22	0,06
KM05	17,6	15,9		2,3	5,18		0,08	251,05	9,56		0,07	0,01		28,54	0,01		0,02	869697,99	0,62

Lisa II Sfaleriitides analüüsitud jälgelementide sisaldused (ppm)

Proov	²⁷ Al	⁴⁷ Ti	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁷¹ Ga	⁷² Ge	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	⁹³ Nb
G11-b	9,64	0,66	0,12	2,46	66,63	78328,04	21,54	38,32	490,28	445790,95	13,98	6,86	60,65		0,07	0,75	0,01
KM04	69,25	2,27	0,36	6,3	2,6	3579,77	0,23	0,5	73,79	475038,7	77,39	1,4	0,91	6,74	0,3	1,14	0,01
K164	8,44	0,53	0,11	2,58	28,01	21549,16	13,83	2,33	1593,35	562132,89	12,15	5,84	5,16		0,09	0,98	
Kalana 1	89,51	4,42	0,45	18,93	6,61	3623,02	0,27	2,43	56,83	1078464,9	172,42	1,7	0,11	0,33	0,4	3,33	0,01
Kalana 2-1	12,39	0,47	0,11	4,8	1,81	1459,6		2,03	26,66	496579,54	67,36	1,54	0,07		0,14	0,95	
Kalana 2-2	28,7	1,24	0,28	3,29	4,47	2258,72	0,07	1,35	33,08	618912,41	74,7	2,11	0,2		0,27	4,11	
Kalana 2-3	11,81	0,41	0,14	8,29	1,74	1782,9	0,08	0,63	25,15	408202,72	46,33	1,28		1,06	0,1	0,45	

Proov	⁹⁵ Mo	¹⁰³ Rh	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹³⁷ Ba	²⁰⁵ Th	¹⁸² W	¹⁸⁵ Re	²⁰⁵ Tl	¹⁷⁸ Hf	²³² Th	²⁰⁸ Pb	²³⁸ U	¹³³ Cs
G11-b	0,95	0,1	11,26	2086,46	2,03	0,14	2	1,05	0,01	0,19		1,78		0,01	5932,88		0,02
KM04	0,73	0,1	6,44	1630,44	0,82	0,26	0,94	0,51	0,02	0,29		0,34	0,01	0,01	7103,13	0,04	0,03
K164	0,66	0,08	12,73	1910,21	0,33	0,11	2,61	26,18	0,01	0,13		3,69		0,02	3947,69		0,04
Kalana 1	1,89	0,03	1,4	4298,34	0,18	1,76	0,08	1,96	0,05	0,25		0,17	0,01	0,05	1922,15	0,04	0,06
Kalana 2-1	0,25		0,6	1850,22	0,27	0,21	0,02	0,54		0,41	0,01	0,06			49,87		0,01
Kalana 2-2	0,39		0,99	3032,22	0,02	0,21	0,12	2,43	0,02	0,94	0,07	0,26		0,02	114,84	0,01	0,06
Kalana 2-3			0,91	2150,66	0,02	0,73	0,05	0,21		0,37		0,27			57,46		0,04

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Raily Hantson,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Jälgelemendid Eesti hüdrotermaalsetes sulfiidides,

mille juhendajad on Mikk Gaškov ja Kalle Kirsimäe

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **20.05.2016**